

DIE BEWEGLICHKEIT VON LADUNGSTRÄGERN IN GALLIUMSELENID-KRISTALLEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

RUDOLF MINDER

aus Basel und Huttweil (Bern)

1973

Basel

aku-Fotodruck

DIE BEWEGLICHKEIT VON LADUNGSTRÄGERN IN GALLIUMSELENID-KRISTALLEN

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie

vorgelegt der

Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Basel

von

RUDOLF MINDER

aus Basel und Huttweil (Bern)

1973

Basel

aku-Fotodruck

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag von

Frau PD Dr. I. Zschokke-Gränacher
und
Herrn PD Dr. W. Czaja

Basel, den 19. Juni 1973

Prof. Dr. M. Eichler
Dekan



Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung
2. Untersuchungen anderer Autoren
 - 2.1 Messungen der Hall-Beweglichkeit in GaSe
 - 2.2 Messungen der Leitfähigkeit
 - 2.3 Bandstrukturberechnungen
3. Die Theorie der Driftbeweglichkeit
4. Die "Transient Charge"-Methode
5. Experimentelles
 - 5.1 Messproben und Kontakte
 - 5.2 Bestimmung der Konzentration der Ladungsträger
 - 5.3 Messung der Driftgeschwindigkeit mittels α -Teilchen
 - 5.4 Messung der Driftgeschwindigkeit mittels der gepulsten Elektronenkanone
6. Diskussion der Messungen

A b s t r a c t

Using the transient charge technique the drift mobility of holes in high resistivity GaSe has been measured in the direction normal to the layers i.e. parallel to the crystallographic c-axis. Either 5.4 MeV α -particles or a pulsed electron beam¹⁴ have been used to create electron-hole pairs in the surface of the samples. The drift mobility of holes has been evaluated to be $\mu_{p\parallel} = (210 \pm 10)(T/300K)^{-1.7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. This value is independent on electrical field strength in the range of 5 to 40 kV/cm. The unexpected large value of $\mu_{p\parallel}$ indicates that the structural anisotropy of the layer compound GaSe is not reflected in the mobility of the charge carriers and that the crystal may not be considered as composed of loosely stacked layers. These experimental findings are in agreement with recent band structure calculations¹¹.

1. Einleitung

Galliumselenid gehört zu einer Gruppe von Verbindungs-Halbleitern mit einer ausgeprägt anisotropen Kristallstruktur. Der Einkristall ist aus aufeinandergestapelten Schichten aufgebaut, welche untereinander durch Van der Waals -Kräfte gebunden sind. Eine einzelne Schicht besteht aus vier Atomlagen in der Reihenfolge Se-Ga-Ga-Se. Die Bindungen innerhalb einer Schicht sind kovalent. In Figur 1

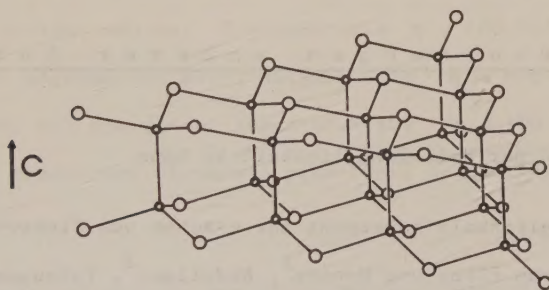


Fig. 1 Die Struktur von GaSe. Die kleinen Kreise entsprechen den Galliumatomen.

ist die Struktur von GaSe schematisch dargestellt. Je nach Art der Stapelung der Schichten entstehen verschiedene Modifikationen, die sich energetisch nur wenig voneinander unterscheiden. Neben GaSe, der bis heute am meisten untersuchten Substanz dieser Gruppe, kennt man einige weitere, sehr ähnlich aufgebaute Kristalle wie GaS, GaTe, InSe und TlSe.

Die vorliegende Arbeit befasst sich im wesentlichen mit der Untersuchung der Driftbeweglichkeit senkrecht zur Schichttrichtung d.h. parallel zur c-Kristallachse von Löchern in hochohmigen GaSe-Einkristallen. Die erhaltenen Resultate werden mit Messungen der Hallbeweglichkeit senkrecht zur c-Achse verschiedener Autoren¹⁻⁴ verglichen. Aus der Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Kristallrichtung kann auf die Struktur des Valenzbandes nahe der Bandkante geschlossen werden.

2. Untersuchungen anderer Autoren

2.1 Messungen der Hall-Beweglichkeit in GaSe

Die Hallbeweglichkeit senkrecht zur c-Achse von Elektronen und Löchern ist von Fivaz und Mooser¹, Abdullaev², Tatsuyama³ und Schmid⁵ untersucht worden. Für die Löcherbeweglichkeit bei 300K werden Werte gemessen, die zwischen 30 und 60 cm²/Vs liegen. Die Beweglichkeit nimmt ungefähr quadratisch mit fallender Temperatur zu. Fivaz und Mooser beobachten bei Temperaturen unter 300K eine schwächere Abhängigkeit von der Temperatur, während Tatsuyama bis zu 120K und Schmid bis zu 90K Exponenten von ungefähr -2 messen. Diese Temperaturabhängigkeit der Beweglichkeit wird von Fivaz und Mooser durch die Wechselwirkung der Löcher mit optischen Phononen, welche parallel zur c-Achse polarisiert sind, erklärt.

2.2 Messungen der Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit von GaSe ist von Abdullaev² Tatsuyama³ und Tagiev⁷ untersucht worden, die alle eine Zunahme der Leitfähigkeit mit wachsender elektrischer Feldstärke angeben. Dies wird als eine Folge der thermoelektrischen Ionisation von Dotierungsatomen erklärt (Poole- Frenkel- oder Schottky-Effekt). Die Messungen der Anisotropie $\eta = \frac{\sigma_x}{\sigma_y}$ der Leitfähigkeit von Tatsuyama und Kipperman⁴ stimmen in keiner Weise überein. Tatsuyama gibt ein Verhältnis von $\eta = 10$ bei $T > 200K$ an, das mit fallender Temperatur zunimmt und bei $T = 150K$ etwa $\eta = 100$ beträgt. Die von Kipperman angegebenen Werte dagegen sind $\eta = 800$ bei $T < 300K$ und nehmen mit steigender Temperatur ab: $\eta = 100$ bei $T = 500K$. Bei 300K beobachtet Kipperman eine 80mal grössere Anisotropie als Tatsuyama.

F. Adduci⁶ schliesslich berechnet aus der Relaxationszeit des Sperrschicht-Photoeffektsignals eine Beweglichkeit parallel zur c-Achse der Löcher von $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $T = 300K$.

2.3 Bandstruktur-Berechnungen

Verschiedene Autoren⁸⁻¹⁰ haben Berechnungen der Bandstruktur von GaSe, basierend auf der "tight-binding"-Methode durchgeführt. In allen Arbeiten wird für das Valenzband mit dem Maximum bei $k = 0$ eine zweidimensionale Struktur angegeben, entsprechend einer sehr grossen effektiven Löchermasse für die Bewegung parallel zur c-Achse. Ueber die Struktur des Leitungsbandes werden unterschied-

liche Angaben gemacht. Nach Kamimura und Nakao⁸ befindet sich das absolute zweidimensionale Minimum des Leitungsbandes am Rand der Brillouinzone. Der Abstand zum Maximum des Valenzbandes beträgt $E_G = 2.0$ eV. Ein direktes Minimum mit dreidimensionaler Struktur befindet sich 2.1 eV über dem Valenzband-Maximum. Die effektiven Massen für Löcher und Elektronen am Γ -Punkt betragen $m_{h1} = 2.0 m_0$, $m_{e1} = 0.15 m_0$ senkrecht zur c-Achse, und $m_{h\parallel} \gg m_0$, $m_{e\parallel} = 0.36 m_0$ parallel zu c. Schlüter¹¹ verwendet die empirische Pseudopotentialmethode zur Berechnung der Bandstruktur. Im Gegensatz zur "tight-binding"-Näherung erhält Schlüter sowohl für das Maximum des Valenzbandes bei $k = 0$ als auch für das direkte und indirekte Minimum des Leitungsbandes eine dreidimensionale Struktur. Um die von verschiedenen experimentellen Untersuchungen her erwartete Anisotropie der effektiven Massen zu erreichen, muss zusätzlich eine Potentialbarriere zwischen den Schichten postuliert werden. Höhe und Breite dieser Barriere werden so gewählt, dass die errechneten effektiven Massen mit den von Fritsche¹² gefundenen Werten übereinstimmen. Damit erhält Schlüter am Γ -Punkt folgende Werte:

$m_{h1} = 1.05 m_0$, $m_{e1} = 0.58 m_0$ senkrecht zur c-Achse
und

$m_{h\parallel} = 4 m_0$, $m_{e\parallel} = 1.2 m_0$ parallel zur c-Achse.

3. Die Theorie der Driftbeweglichkeit

Die Driftgeschwindigkeit v_D von Ladungsträgern in einem Kristall ist bis zu einem kritischen Wert E_k proportional der Feldstärke E_D . Die Proportionalitätskonstante $\mu = v_D/E_D$ heisst die Driftbeweglichkeit. Sie hat im allgemeinen tensoriellen Charakter, wobei die Werte für Elektronen und Löcher verschieden sind. Wird die Feldstärke über E_k hinaus erhöht, so nimmt die Driftgeschwindigkeit zunächst mit $\sqrt{E}$ zu. Sie erreicht schliesslich einen Grenzwert bei der Feldstärke $E_{\max}$. Bei einigen Verbindungshalbleitern (GaAs, CdTe) wird eine Abnahme der Driftgeschwindigkeit bei $E > E_{\max}$ beobachtet. Die kinetische Energie der Ladungsträger wird hier so gross, dass sie teilweise ein energetisch höher gelegenes Band besetzen, wo sie eine grössere effektive Masse aufweisen. Die differentielle Beweglichkeit ist in diesem Bereich negativ, sodass die Feldverteilung instabil werden kann (Gunneffekt).

Eine häufig verwendete direkte Methode um die Driftgeschwindigkeit von Ladungsträgern zu messen, ist die in der englischen Literatur als "Transient Charge"-Technik bezeichnete Methode.

4. Die "Transient Charge" - Methode

Die "Transient Charge"-Methode beruht darauf, dass die Zeit T_R gemessen wird, die eine Ladungsträgerwolke benötigt, um im elektrischen Feld E_D einen Einkristall der Dicke d zu durchlaufen.

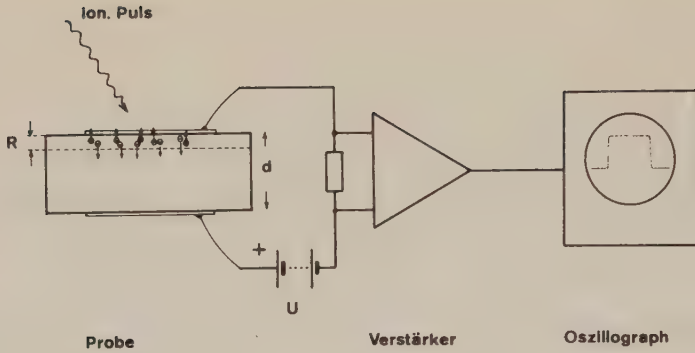


Fig. 2 Schematische Darstellung des Driftexperiments. Die Probe besteht aus einem planparallelen Kristallplättchen mit zwei einander gegenüberliegenden Kontakten, wovon der eine für die ionisierende Strahlung durchlässig sein muss.

Die Anordnung des Experiments ist in Figur 2 schematisch dargestellt. Die hochohmige Probe ist mit dünnen, blockierenden Kontakten versehen, an denen eine Spannung U anliegt, welche im Innern des Kristalls das homogene Driftfeld $E_D = U/d$ erzeugt. Trifft nun auf den einen Kontakt ein α -Teilchen, so werden innerhalb dessen Eindringtiefe R Elektron-Lochpaare erzeugt. Diese werden im Feld getrennt und entsprechend der Richtung des Feldes wandert die eine Ladungsträgersorte durch den Kristall, während die andere in der Kontaktzone rekombiniert. Durch die bewegte Ladung fließt im äusseren Kreis ein Strom, dessen zeitlicher Verlauf gemessen wird.

Anstelle einer α -Quelle können die Ladungsträger auch mittels einer gepulsten Elektronenkanone oder mit Licht erzeugt werden,

das stark absorbiert wird. Die Pulsdauer sollte kurz gegenüber der Transitzeit T_R sein.

Im idealen Fall, wenn alle Ladungsträger gleichzeitig den Rückkontakt erreichen, ist die Form des Stromverlaufs rechteckig. Im realen Fall weicht der gemessene Verlauf mehr oder weniger von der Rechteckform ab. Gründe, die zu einer Verformung des Stromsignals führen können, seien im folgenden kurz diskutiert.

Ist die Eindringtiefe der Strahlung R - und damit die Breite der erzeugten Ladungszone - nicht vernachlässigbar gegenüber der Probendicke d , so wird im ersten Augenblick ein zu grosser Strom gemessen, der durch die Bewegung beider Ladungsträgersorten hervorgerufen wird. Zudem wird die Rückflanke des Strompulses etwas abgeflacht. Der theoretische Verlauf ist für $R = 0.2 d$ und gleich grosse Beweglichkeit von Löchern und Elektronen in Figur 3 dargestellt.

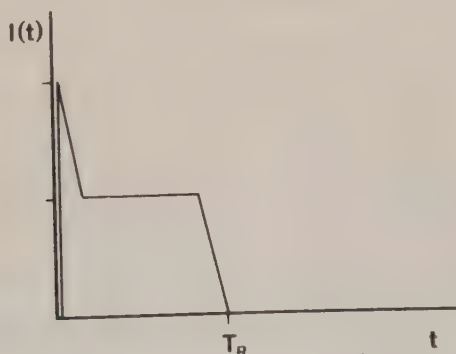


Fig. 3 Schematischer Verlauf des Driftstroms, wenn die Eindringtiefe R der ionisierenden Strahlung gegenüber der Probendicke d nicht vernachlässigbar ist.

Ist die Zeit, während der die Ladungsträger erzeugt werden nicht klein gegenüber der Transitzeit T_R , so werden beide Flanken des Pulses abgeflacht. Schliesslich bewirkt die Diffusion, dass sich die dünne Ladungsträgerzone während der Transitzeit verbreitert. Daraus resultiert wiederum eine Abflachung der Rückflanke des Stromsignals. Andererseits kann damit die Diffusion und - unter Verwendung der Einstein'schen Beziehung - die Temperatur der Ladungsträger gemessen werden.

Das Driftexperiment setzt eine über die ganze Probe konstante Feldstärke voraus. Im realen Kristall dagegen befinden sich ionisierte Akzeptoren und Donatoren. Dadurch tritt im Innern der Probe eine Raumladung auf, die die Feldverteilung stört. Um diese Störung abzuschätzen, ist es notwendig die Nettokonzentration der ionisierten Dotierungsatome zu kennen.

Ist die Dichte der erzeugten Ladungsträger gross, so kann ebenfalls nicht mehr mit einem konstanten Driftfeld gerechnet werden. Man erhält einen raumladungsbegrenzten Strom, dessen zeitlicher Verlauf unter Umständen auch eine Bestimmung der Transitzeit erlaubt. Bei extrem hoher Konzentration von Ladungsträgern, wie sie zum Beispiel beim Einstrahlen von α -Teilchen erzeugt wird, bricht das Driftfeld lokal völlig zusammen. Erst nach einer gewissen Zeit, wenn die Ladungskonzentration durch Diffusion abgenommen hat, setzt die Driftbewegung ein. Dieser Plasmaeffekt ist beispielsweise in Si untersucht worden.

In allen Fällen führt die Inhomogenität des Driftfeldes auf eine Transitzeit, die grösser ist als diejenige, die einem homogenen

Feld E_D , berechnet aus der angelegten Driftspannung U und der Probendicke d entspricht.

Da freie Ladungsträger im Kristall von Haftstellen eingefangen werden, nimmt beim Driftexperiment die Anzahl $n(t)$ der freien Ladungsträger innerhalb der Transitzeit T_R ab. In einem einfachen Modell ist die Abnahme exponentiell mit der charakteristischen Zeit τ^+ , die als mittlere freie Driftzeit bezeichnet wird.

$$n(t)e = Q_0 \exp(-t/\tau^+) \quad 0 < t < T_R$$

Der Strompuls hat damit den Verlauf

$$I(t) = (Q_0/T_R) \exp(-t/\tau^+) \quad 0 < t < T_R \quad (1)$$

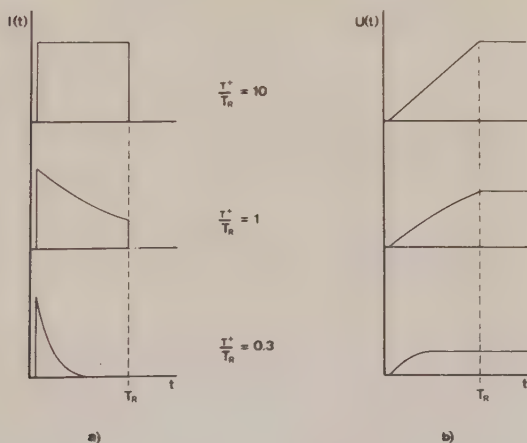


Fig. 4 Der Einfluss der Haftstellen auf das Strom- (a) bzw. Spannungssignal (b) für verschiedene Verhältnisse τ^+/T_R . Für $\tau^+/T_R \ll 1$ ist die Transitzeit nicht mehr messbar.

In Figur 4a ist für verschiedene Verhältnisse von τ^+/T_R der Strom $I(t)$ schematisch dargestellt. In vielen Fällen, insbesondere wenn die erzeugte Ladungsmenge Q_0 klein ist, kann ein besseres Signal/Rauschverhältnis erreicht werden, indem anstelle des Driftstroms die gesammelte Ladung als Funktion der Zeit gemessen wird. Dazu benutzt man einen ladungsempfindlichen Vorverstärker mit einer Eingangskapazität C . Für die Ausgangsspannung gilt in diesem Fall:

$$U(t) = (1/C) \int I(t) dt$$

mit Gleichung (1) zusammen ergibt das:

$$U(t) = (Q_0/C)(\tau^+/T_R)(1 - \exp(-t/\tau^+)), \quad 0 < t < T_R \quad (2)$$

$$U(t) = (Q_0/C)(\tau^+/T_R)(1 - \exp(-T_R/\tau^+)), \quad t \geq T_R \quad (3)$$

Die Gleichung (3) wird als Hecht-Funktion bezeichnet. Mit $T_R = d/\mu E_D$ und $U_0 = Q_0/C$ erhält man die Abhängigkeit

$$U(E_D) = (U_0/d) \mu \tau^+ E_D (1 - \exp(-d/\mu \tau^+ E_D)), \quad t \geq T_R \quad (4)$$

Mit Hilfe dieser Beziehung lässt sich das Produkt $\mu \tau^+$ aus der Abhängigkeit der Amplitude des Spannungspulses $U(E_D)$ von der Feldstärke E_D bestimmen (siehe Fig. 7). Oft ist auch für $t \geq T_R$ ein Strom $I(t)$ messbar. Dieser entsteht dadurch, dass in Haftstellen eingefangene Ladungsträger durch die Temperaturbewegung wieder frei werden. Die Abhängigkeit dieses Prozesses von der Temperatur und von der Feldstärke kann Auskunft über die Ladung der Haftstellen und ihre Aktivierungsenergie geben.

5. Experimentelles

5.1 Messproben und Kontakte

Die Messproben wurden aus GaSe-Einkristallen hergestellt, die nach der Methode von Bridgman gezogen worden waren. Um Proben mit den Abmessungen von etwa 6×6 mm in der Schichtebene und 60 bis $300 \mu\text{m}$ Dicke zu erhalten, hat sich folgendes Verfahren bewährt. Die Kristalle werden zunächst in der Schichtrichtung gespalten, sodass Scheiben von einigen cm^2 Fläche und einer Dicke von 1 bis 2 mm entstehen. Diese Scheiben werden nun vollständig in Harz eingegossen und mit einer langsam laufenden Diamantsäge in Plättchen von etwa 6×6 mm zersägt. Diese werden nochmals gespalten, wobei an einer Ecke des zu spaltenden Plättchens mit einer Rasierklinge eine Kerbe parallel zur Schichtrichtung eingeschnitten wird. Mit einem dünnen, harten Papierstück als Keil kann nun die gewünschte Schicht leicht abgetrennt werden. Bei sorgfältig präparierten Proben ändert sich die Dicke über der ganzen Fläche höchstens um einige μm . Zur Dickenmessung wurde ein mechanisches Schichtdickenmessgerät verwendet, bei dem nur ein kleiner Druck auf die Probe ausgeübt wird, sodass diese nicht beschädigt werden. Der Messfehler beträgt höchstens 5%. Als blockierender Kontakt wurde beidseitig eine transparente Goldschicht - etwa $500 \text{ \AA}$ - in einem Vakuum von 10^{-7} Torr aufgedampft. Für die Messungen mit α -Teilchen und einem ladungsempfindlichen Vorverstärker war es nötig, die Probenkapazität und den Sperrstrom klein zu halten. Deshalb wurden auf der einen Seite jener Proben mehrere kleine Kontakte von etwa 1 mm^2 Fläche aufge-

bracht, während die Rückseite ganz bedampft wurde. Damit konnte zudem an verschiedenen eng benachbarten Stellen gemessen werden. Für die Experimente mit der Elektronenkanone erwiesen sich Kontakte von etwa 10 mm^2 Fläche auf beiden Seiten als optimal.

5.2 Bestimmung der Konzentration der Ladungsträger

Die Driftgeschwindigkeit der Ladungsträger sollte bei konstantem Driftfeld gemessen werden. Die Raumladung der ionisierten Dotierungsatome erzeugt jedoch im Innern der Probe einen Feldgradienten, der aus der Nettokonzentration der ionisierten Dotierungsatome abgeschätzt werden kann. Diese kann aus der Messung der Kapazität einer Probe als Funktion der angelegten Driftspannung ermittelt werden. Für die Nettokonzentration $p(x)$ errechnet sich der Feldgradient aus der Poissongleichung zu

$$\text{grad } E = e \cdot p(x) / \epsilon \epsilon_0$$

Unter der Voraussetzung einer homogenen Verteilung $p(x) = p = \text{const.}$ wird $E/x = e p / \epsilon \epsilon_0$ woraus sich die Eindringtiefe a des Feldes als Funktion der angelegten Spannung U bestimmen lässt:

$$U = E(x) dx = \frac{1}{2} e p a^2 / \epsilon \epsilon_0$$

$$a = \frac{2 U \epsilon \epsilon_0}{p e} \quad (5)$$

Für tiefe Frequenzen wirkt nur die Feldzone der Probe als Kapazität. Es gilt $C = \epsilon \epsilon_0 F / a$ für eine Kontaktfläche F . Zusammen mit (5) ergibt sich die Beziehung zwischen der Kapazität und der angelegten Spannung U :

$$U = \frac{1}{2} e p F^2 \epsilon \epsilon_0 / C^2 \quad a < d \quad (6)$$

In Figur 5 ist für drei verschiedene Kristalle $1/C^2$ gegen U_D aufgetragen, mit den daraus berechneten Werten für p . Die Abweichungen von den Geraden bei grossen U_D sind dadurch gegeben, dass die Eindringtiefe $a \approx d$ wird. Bei kleinen U_D treten Fehler auf, die vermutlich mit Oberflächenzuständen und der damit verbundenen Beeinflussung der (in der Rechnung nicht berücksichtigten) Diffusionsspannung Φ zusammenhängen. In Figur 5 ist $U_D = U + \Phi$, die Summe der angelegten Spannung und der Diffusionsspannung aufgetragen um im logarithmischen Massstab einen linearen Zusammenhang zu erreichen. Zur Berechnung der Konzentration p wurde der Wert für die Dielektrizitätskonstante ϵ_H parallel zur c-Achse von 7.6 eingesetzt. Dieser Wert wird von Leung¹³ angegeben und stimmt mit unseren Messungen überein.

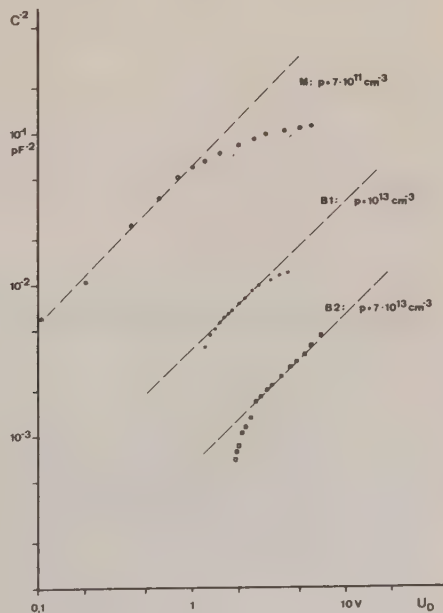


Fig. 5 Die Bestimmung der Nettokonzentration der Ladungsträger aus Kapazitätsmessungen. $1/C^2$ ist gegen U_D aufgetragen, wobei $U_D = U_0 + \Phi$ gleich der Summe aus der angelegten Gleichspannung und der Diffusionsspannung ist.

5.3 Messung der Driftgeschwindigkeit mittels α -Teilchen

Die Verwendung einer α -Quelle als Strahlungsquelle bietet neben ihrer Einfachheit den Vorteil einer sehr kurzen "Pulsdauer", während der von einem α -Teilchen Elektron-Lochpaare erzeugt werden. Als Nachteile dieser Methode fallen ins Gewicht:

1. Die Pulsfolge ist statistisch, weshalb das elektronische Aufzeichnungssystem selbstauslösend sein sollte.
2. Bei einer Energie von 5 MeV werden pro Teilchen nur etwa 10^6 Elektron-Lochpaare erzeugt, was auf einer Eingangskapazität des ladungsempfindlichen Vorverstärkers von 10 pF einer Spannung von 16 mV entspricht.
3. Längs der Spur des α -Teilchens ist die Dichte der erzeugten Ladungsträger im Kristall so gross, dass Plasmaeffekte auftreten können.

Wir verwendeten eine ^{241}Am α -Quelle der Energie 5.4 MeV mit einer Pulsrate von etwa 500/s im Raumwinkel 2π . Die Eindringtiefe R beträgt etwa 15 μm in GaSe. α -Quelle, Probe und Vorverstärker sind in einen Hochvakuum-Kryostaten montiert. Die Temperatur der Probe konnte zwischen 150 K und 350 K variiert werden. Die von den einzelnen α -Teilchen erzeugten Spannungspulse wurden mit einem Tektronix 50 MHz - Oszillographen gemessen und photographisch registriert. Dazu wurde eine Kleinbildkamera f:1.4 mit Kodak Recording-Film von 4000 ASA Empfindlichkeit verwendet. Als integrierender Vorverstärker hat sich am besten eine Schaltung mit einem Dual-Gate MOS Transistor bewährt. Durch das grosse Verhältnis von Steilheit zu Eingangskapazität ist er jedem Junction-FET überlegen.

Fig. 6 Die Beweglichkeit von Löchern in GaSe parallel zur C-Achse als Funktion der Temperatur. Messungen mit α -Teilchen bei einer Driftfeldstärke von $E_D = 2.5 \text{ kV/cm}$.

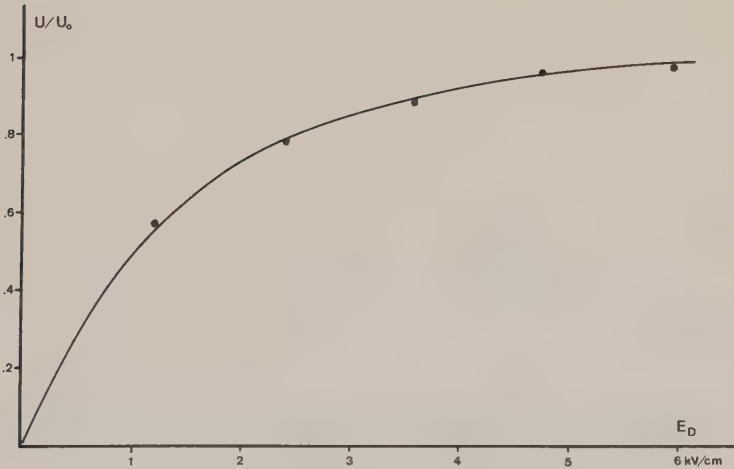
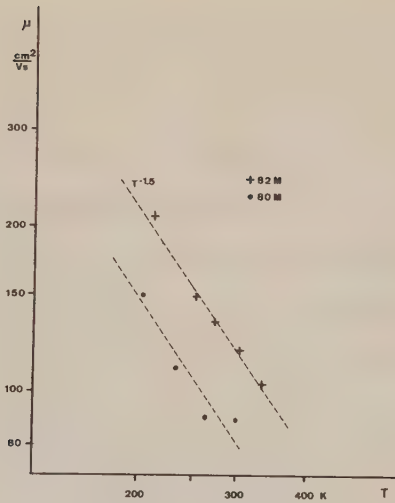


Fig. 7 Das Verhältnis von gesammelter zu total erzeugter Ladung U/U_0 als Funktion der Driftfeldstärke E_D . Die Kurve ist die an die Messpunkte angepasste Hecht-Funktion (Gl.3).

Die mit dieser Apparatur bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Löcherbeweglichkeiten parallel zur c-Achse sind für zwei Kristalle in Figur 6 dargestellt. Für die Probe 80M erhalten wir $\mu_{p\parallel} = 90 (T/300K)^{-1.5}$ und für die Probe 82M $\mu_{p\parallel} = 120 (T/300K)^{-1.5}$. Der Vergleich von verschiedenen Proben zeigt für alle praktisch dieselbe Abhängigkeit der Beweglichkeit von der Temperatur. Die Absolutwerte von $\mu_{p\parallel}$ streuen jedoch ziemlich stark. Bei Zimmertemperatur wurden Werte von 50 bis 120 cm²/Vs gemessen.

Neben der Löcherbeweglichkeit wurde auch die mittlere freie Driftzeit für Löcher τ^+ bestimmt. In Figur 7 sind Messpunkte und die nach Formel (4) berechnete Kurve aufgetragen. Ein typischer Wert bei Zimmertemperatur ist $\tau^+ = 20$ ns. Die Streuung der Grösse in den untersuchten Proben ist gross. Die besten Proben zeigten Werte um 50 ns. Bei einigen lag τ^+ in der Grössenordnung 1 ns, sodass die Bestimmung der Transitzeit in diesen Fällen nicht möglich war. Es scheint, dass insbesondere Kristalle, die mittels der Transportreaktionsmethode hergestellt werden, sehr kurze mittlere freie Driftzeiten aufweisen. Sie eignen sich deshalb nicht für das Driftexperiment¹⁵.

5.4 Messung der Driftgeschwindigkeit mittels der gepulsten Elektronenkanone

Das zeitliche Auflösungsvermögen der beschriebenen Messapparatur von etwa 8 ns einerseits und die mittlere freie Driftzeit andererseits schränken den Messbereich des Experiments stark ein. Deshalb wurde nach einer Möglichkeit gesucht, um wesentlich kürzere

Transitzeiten zu messen. Eine weitere Forderung an ein verbessertes Mess-System ist, dass das Driftfeld nur kurze Zeit vor und nach der Einstrahlung an die Probe angelegt werden muss. Dies erlaubt, wesentlich höhere Driftfeldstärken zu verwenden, da dann die Belastung der Probe mit dem Sperrstrom nur mit einem sehr kleinen Tastverhältnis erfolgt. Allerdings wird dazu eine triggerbare Strahlungsquelle benötigt. Wir hatten die Möglichkeit, den gepulsten Elektronenbeschleuniger¹⁴ der Universität Modena/Italien zu benützen, der die genannten Bedingungen erfüllt. Dieses Gerät erzeugt Pulse von etwa 10^4 Elektronen der Energie von 30 keV. Die Pulslänge beträgt etwa 100 ps. Auf einem Sampling-Oszillograph wird direkt der Driftstrom beobachtet und über einen Signalmittler (CAT) analog aufgezeichnet. Das gesamte zeitliche Auflösungsvermögen des Systems ist besser als 1 ns.

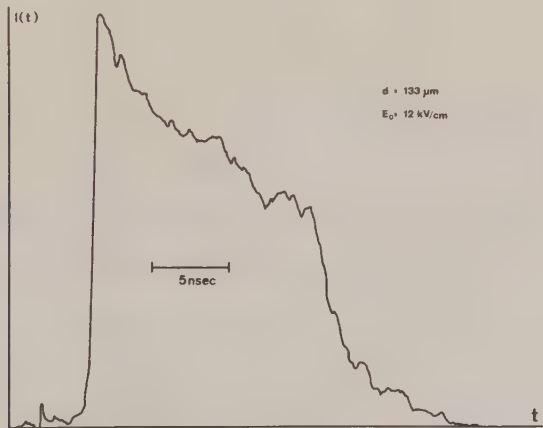


Fig. 8 Driftstrom, ausgelöst durch einen Puls des Elektronenbeschleunigers.

Ein typischer Strompuls einer Einzelmessung ist in Figur 8 gezeigt. Durch die nur während etwa $50 \mu\text{s}$ mit einer Repetitionsrate von 50/s anliegende Driftspannung wird die maximal verwendbare Feldstärke um einen Faktor 2-3 gegenüber einer ständig anliegenden Driftspannung erhöht. Damit können auch dickere Proben gemessen werden. Die bei konstantem Feld lineare Abhängigkeit der Transitzeit T_R von der Probendicke d ist in Figur 9 aufgetragen. Die Steigung der Geraden entspricht einer Beweglichkeit von $\mu_{p\parallel} = 210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

Figur 10 zeigt die Abhängigkeit der Driftgeschwindigkeit der Löcher von der Feldstärke bei 300 K für sechs verschiedene Proben. Die gestrichelte Linie entspricht einer Beweglichkeit von $210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Bei hohen Feldstärken ist die Streuung klein und der Zusammenhang zwischen Driftgeschwindigkeit und Feldstärke linear, sodass für die Beweglichkeit von Löchern in GaSe parallel zur c-Achse ein Wert von $\mu_{p\parallel} = 210 \pm 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 300 K erhalten wird. Für kleine Felder wird die Streuung grösser und es wird ein supralineares Verhalten beobachtet. Dies ist offenbar durch die Inhomogenität der Kristalle bedingt. Bestrahlt man dieselbe Probe zuerst durch den einen und anschliessend durch den andern Kontakt, so erhält man zwei Serien von Messpunkten. Bei grossen Driftfeldern liegen die Punkte beider Messungen auf derselben Geraden, bei kleinen Feldern weichen sie voneinander ab. (Punkte und Kreise in Figur 10).

In Figur 11 ist die Driftgeschwindigkeit als Funktion der Feldstärke mit der Temperatur als Parameter dargestellt. Die aus den eingezeichneten Geraden berechneten Beweglichkeitswerte gegen die Temperatur aufgetragen ergeben die Figur 12. Bei Temperaturen oberhalb

300 K ergibt sich ein Exponent der Temperaturabhängigkeit von -1.7 , bei tieferen Temperaturen nimmt die negative Steigung ab. Möglicherweise dominiert in diesem Bereich die Streuung an Verunreinigungen.

Fig. 9 Die Transitzeit T_R als Funktion der Probendicke d bei konstanter Feldstärke $E_D = 10 \text{ kV/cm}$. Die Gerade entspricht einer Löcherbeweglichkeit von $\mu_{pH} = 210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei $T = 300 \text{ K}$.

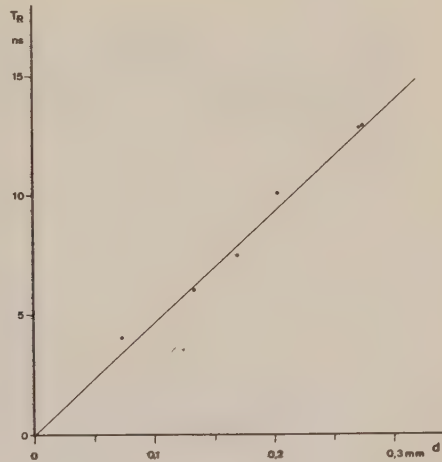


Fig. 10 Die Driftgeschwindigkeit v_D als Funktion der Feldstärke E_D für sechs verschiedene Proben bei 300 K. Die gestrichelte Linie entspricht einer Beweglichkeit von $\mu_{pH} = 210 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.

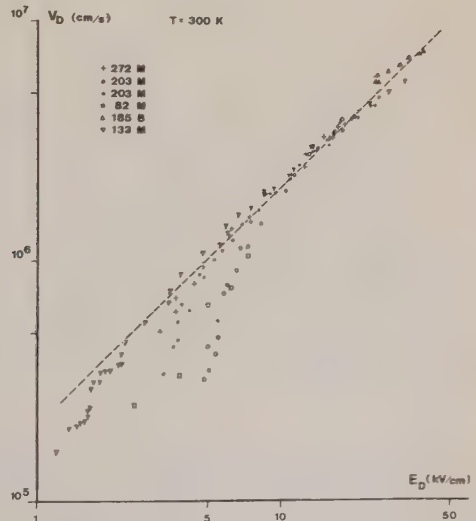


Fig. 11 Die Driftgeschwindigkeit v_D als Funktion der Feldstärke E_D bei verschiedenen Temperaturen.

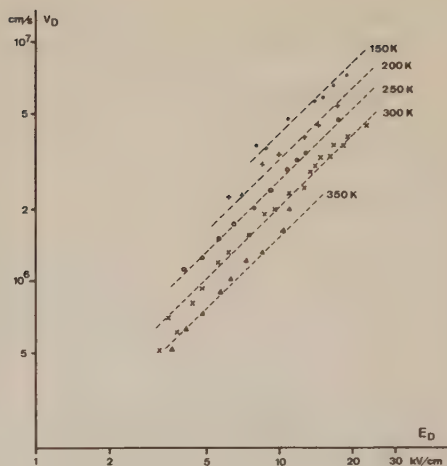
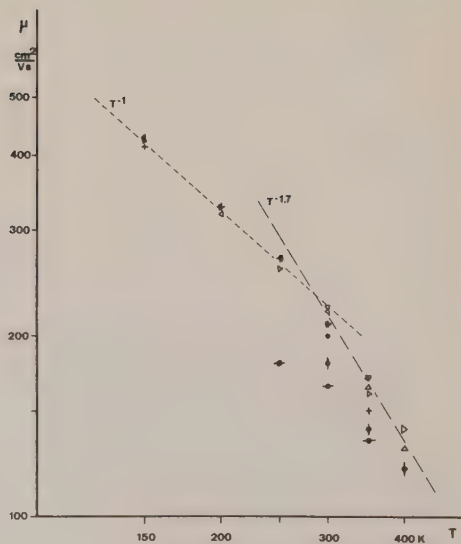


Fig. 12 Die Löcherbeweglichkeit μ_p als Funktion der Temperatur. Messungen mit dem Elektronenbeschleuniger bei $E_D = 10 \text{ kV/cm}$. Bei höheren Temperaturen beträgt der Exponent der Temperaturabhängigkeit -1.7 ± 0.2 .



6. Diskussion der Messungen

Die experimentell gemessenen Werte für die Driftbeweglichkeit von Löchern parallel zur c-Achse $\mu_{p\parallel} = 210 \pm 10 \text{ cm}^2/\text{Vs} (T/300\text{K})^{-1.7}$ und der Hallbeweglichkeit⁵ senkrecht zur c-Achse $\mu_{p\perp} = 60 \text{ cm}^2/\text{Vs} (T/300\text{K})^{-1.9}$ zeigen etwa dieselbe Temperaturabhängigkeit. Es ist deshalb naheliegend, für die Driftbeweglichkeit denselben Streuprozess anzunehmen, der auch die Hallbeweglichkeit kontrolliert. Nach Fivaz und Mooser¹ kommt hier vor allem die Wechselwirkung der Ladungsträger mit optischen Phononen, die parallel zur c-Achse polarisiert sind in Frage. Unerwartet gross ist das Verhältnis von $\mu_{p\parallel} / \mu_{p\perp} = 3.5$. Dies steht im Widerspruch zu verschiedenen theoretischen Arbeiten⁸⁻¹⁰. Insbesondere die mit der "tight-binding"-Methode berechnete 2-dimensionale Struktur des Valenzbandes mit sehr grosser effektiver Masse parallel zur c-Achse lässt sich damit nicht vereinbaren. Die Bandstrukturberechnung von Schlüter¹¹ mit der Pseudopotentialmethode hingegen ergibt auch für das Valenzband eine dreidimensionale Struktur. Zu diskutieren wäre allerdings die von Schlüter nachträglich eingeführte Potentialbarriere, welche die Wechselwirkung zwischen den Schichten abschwächt. Die Pseudopotentialberechnung stimmt nämlich ohne diesen Korrekturterm besser mit den Beweglichkeitsmessungen überein. Jedenfalls ist die Anisotropie der Beweglichkeit bzw. der effektiven Masse der Löcher in GaSe klein.

Die bei der Messung der Leitfähigkeit gefundene grosse Anisotropie²⁻⁴ kann mit dem Modell einer durch Haftstellen reduzierten Be-

weglichkeit erklärt werden, wobei die mittlere freie Driftzeit τ^+ und die Zeit, während der ein Ladungsträger an eine Haftstelle gebunden ist, abhängig von der Richtung des elektrischen Feldes sind. Wegen der grossen Unterschiede in der Anisotropie der gemessenen Leitfähigkeit bei verschiedenen Kristallen^{3,4,5} sollten jedenfalls daraus keine Schlüsse auf die Bandstruktur gezogen werden.

Die Messung der Beweglichkeit parallel zur c-Achse von Elektronen erwies sich als schwieriger als die Messung der Beweglichkeit der Löcher. Da das Produkt $\mu_{nH}\tau^+$ für Elektronen wesentlich kleiner ist, konnte mit der α -Teilchen-Methode lediglich die Grössenordnung von μ_{nH} festgestellt werden. Zuverlässige Messungen konnten hingegen mit der gepulsten Elektronenkanone durchgeführt werden. Sie ergaben den Wert von $\mu_{nH} = (80 \pm 5)(T/300K)^{-1.9} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ gegenüber einer Hallbeweglichkeit von $\mu_{nH} = 300 (T/300K)^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ nach^{1,5}. Diese Resultate sind mit der Theorie von Schlüter vereinbar.

Ausser den Experimenten mit α -Teilchen und Elektronen wurden Versuche mit Lichtblitzen zur Erzeugung von Elektron-Lochpaaren durchgeführt. Leider war es nicht möglich, eine Blitzlampe zu bauen, die bei sehr kurzer Blitzdauer ($\sim 1 \text{ ns}$) genügend Ladungsträger im Kristall erzeugte. Lampen mit grosser Blitzenergie, wie beispielsweise das bekannte "nanolite" nach Fischer, haben Abklingzeiten, die grösser sind als die auftretenden Transitzeiten.

L i t e r a t u r v e r z e i c h n i s

- 1 R. Fivaz and E. Mooser
Ph. Rev. 163, 3, 743 (1967)
- 2 G.B. Abdullaev et al.
Proc. IX. Int. Conf. Semicond. Moscow (1968)
- 3 C. Tatsuyama et al.
Jap. J. appl. Phys. 10, 12, 1698 (1971)
- 4 A. Kipperman et al.
Proc. X. Int. Conf. Phys. Semicond. Cambridge (1970)
- 5 P. Schmid
wird publiziert
- 6 F. Adduci et al.
Phys. Stat. Sol. a15, 303 (1973)
- 7 B.G. Tagiev et al.
Phys. Stat. Sol. 36, 75 (1969)
- 8 H. Kamimura and K. Makao
J. Phys. Soc. Japan 24, 6, 1313 (1968)
- 9 Lieh Hak-Ping and V.K. Subashiev
Sov. Phys. Sol. State 13, 10, 2512 (1972)
- 10 F. Bassani and G. Pastori
Nuovo Cimento 50B, 95 (1967)
- 11 M. Schlüter
Nuovo Cimento 13B, 313 (1973)
- 12 L. Fritsche and F.D. Heidt
Phys. Stat. Sol. 35, 987 (1969)

- 13 P.C. Leung et al.
J. Phys. Chem. Solids 27, 894 (1966)
- 14 A. Alberigi Quaranta
Rev. Sci. Instr. 41, 8, 1205 (1970)
- 15 L. Vasanelli; private Mitteilung.

V e r d a n k u n g e n

Den folgenden Personen bin ich zu grossem Dank verpflichtet:
Frau PD Dr. Iris Zschokke-Gränacher für die Betreuung dieser Arbeit, den Herren Prof. Dr. M.-A. Nicolet und Dr. C. Séquin für Ihre Hilfe bei der Planung der ersten Versuche. Herrn Prof. Dr. A. Alberigi Quaranta und den Herren Dres G. Ottaviani und C. Canali verdanke ich Ihre grosszügige Hilfe bei den Messungen am Elektronenbeschleuniger der Universität Modena. Die verwendeten GaSe-Kristalle wurden von Herrn Prof. Dr. E. Mooser zur Verfügung gestellt, dem an dieser Stelle ebenfalls herzlich gedankt sei. Der Schweizerische Nationalfonds stellte die finanziellen Mittel zur Verfügung.

C u r r i c u l u m V i t a e

Am 18. November 1946 wurde ich, Rudolf Cornelius Minder, Bürger von Basel und Huttwil (BE) als Sohn des Erwin Minder-Heinzelmann und seiner Gattin Elisabeth in Basel geboren. Mein Vater ist Primarlehrer in Basel.

Ab 1957 besuchte ich das Mathematisch-Naturwissenschaftliche Gymnasium in Basel, das ich 1965 mit der Matur Typus C verliess. Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann mit dem Studium der Experimentalphysik. 1967 bestand ich die Vordiplom- und 1970 die Diplomprüfung und begann darauf unter der Leitung von Prof. Dr. E. Baldinger eine Dissertation. Seit dem Herbst 1970 war ich zudem als Assistent tätig. Nach dem Tod von Herrn Professor Baldinger übernahm Frau PD Dr. I. Zschokke-Gränacher die Betreuung meiner Dissertation.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen und Uebungen der folgenden Dozenten: K. Alder, E. Baldinger, E. Baumgartner, W. Czaja, P. Diehl, M. Eichler, W. Habicht, P. Huber, H. Kappus, E. Miescher, E. Mohr, P. Scherrer, H.R. Striebel, M. Thürkaut, R. Wagner, I. Zschokke-Gränacher.

